

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0002.019

气液混合方式和臭氧量对精制竹醋液的影响

常 青¹, 汪秀英², 刘必衍²

(1.重庆工商大学 环境与生物工程学院,重庆 400067;2.重庆飞洋活性炭制造有限公司,重庆 400015)

摘 要:由于原竹醋液是一种很复杂的混合物,很难有广泛的用途,为了更好地利用竹醋液的功能,必须对复杂的原竹醋液进行精制;采用臭氧氧化方法,气液混合的方式对原竹醋液进行了处理;讨论了氧化时间、氧化方式和通入臭氧量对竹醋液中理化性质的影响;可知实验条件最佳的是微孔曝气、氧化时间 7 h 和臭氧量为 23.76 g/h,精制后的竹醋液吸光度、pH 值、焦油量减少,而且提高了总酸度和醋酸的含量。

关键词:臭氧;氧化;精制;竹醋液

中图分类号: TQ351

文献标志码: A

文章编号: 1672-058X(2015)02-0092-04

竹醋液是烧制竹炭的副产品,是竹材热解过程生产的一种可挥发性的、水溶液性混合物,是通过对烧制竹炭时的排放气体冷却收集而成^[1]。竹醋液的形成比较复杂,竹醋液含有近 300 种天然高分子有机化合物,有有机酸类、醇类、酮类、醛类、酯类及微量的碱性成分^[2]。竹醋液是一种成分非常复杂的混合物,经研究发现不同的竹种、产地、生产工艺、精制处理及贮存条件下竹醋液的组分也在不断地改变。近年来天然物质受到人们的重视,而竹醋液就是天然物质的代表,在大力提倡绿色食品的今天更是倍受青睐,目前竹醋液广泛应用在农业、医疗、环保、保健品等许多领域^[3]。由于原竹醋液含有焦油和有毒物质以及不稳定性等原因,应用受到很大的限制。因此要获得高品质的竹醋液一般还要对原液进一步精制^[4],才能提高附加值,适应更多的领域应用。精制的方法有沉清法、蒸馏法、活性炭吸附法等^[5]。为了得到高质量又不引入杂质的精制竹醋液,此处采用了臭氧作氧化剂,按不同的气液混合方式控制臭氧量来精制原竹醋液。

1 实 验

1.1 原料、主要试剂、仪器

竹醋液原液:重庆江津飞洋活性炭公司经 6 个月以上贮藏澄清;氢氧化钠:成都市科龙化工试剂厂;邻苯二甲酸氢钾:成都市科龙化工试剂厂;冰醋酸:上海化学试剂总厂。以上试剂均为分析纯。

GC-7890 II 型气相色谱仪:上海天美科学仪器有限公司;YH-Z-XXP 型臭氧发生器:济南澳洋环保科技有限公司;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱:上海齐欣科学仪器有限公司;JA2003B 型电子天平:上海越平科学仪器有限公司;V-1200 型可见分光光度计:上海美谱达仪器有限公司;PHS-3⁺ 酸度计:成都世纪方舟科技有限公司;D2004 W 电功搅拌机:上海司乐仪器有限公司。自行设计精制装置两套:一套是利用混合泵进行气液混合,臭氧发生器产生的臭氧通过混合泵与容器形成循环系统,容器尺寸:直径 20 cm,高 35 cm(图 1);另外一套利用微孔曝气进行气液混合,将微孔曝气棒直接放入到装有竹醋液原液的容器底部,容器

收稿日期:2014-06-20;修回日期:2014-07-25.

* 基金项目:重庆市科委攻关项目(CSTC,2011AC1080).

作者简介:常青(1961-),男,湖南长沙人,副教授,博士,从事生物学研究.

尺寸:直径 7.0 cm,高 120 cm(图 2)。

1.2 实验方法与测试

1.2.1 实验方法

取竹醋液原液 3.5 L(4 份),按以下方法精制实验:采用混合泵进行气液混合,控制臭氧量分别为 7.20 g/h 和 23.76 g/h;采用微孔曝气进行气液混合,控制臭氧量分别为 7.20 g/h 和 23.76 g/h,搅拌速度为 500 r/min。

1.2.2 分析测试

取不同精制时间(0.5 h,1 h,1.5 h,2 h,3 h,4 h,5 h,6 h,7 h)所得的精制竹醋液进行分析测试。吸光度采用分光光度计,测其 420 nm 处的吸光值;pH 值用酸度计测定;焦油含量用 125 ± 5 °C 条件下干燥,按烘干后残留物重量占试样重量的百分比计算所得;总酸是利用酸碱滴定法;醋酸含量用气相色谱仪测定,GC 条件:色谱柱为 AT.OV-101(30 m×0.25 mm(ID),膜厚 0.25 μm);柱温 80 °C;分流比 1:100;载气:氮气,纯度 99.999%,流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样温度(INJ)120 °C,进样量 1 μl。

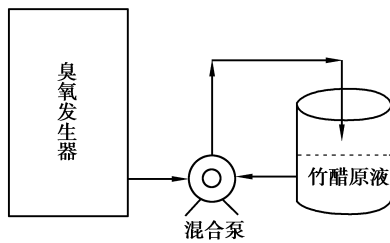


图 1 混合泵气液混合

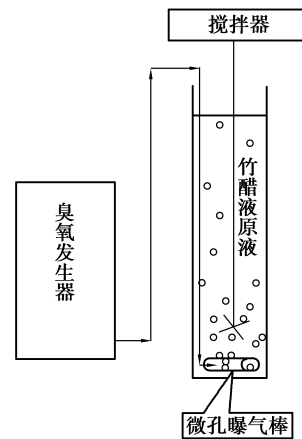


图 2 微孔曝气混合

2 结果与分析

2.1 气液混合方式和臭氧量对吸光度的影响

从图 3 可知,无论采用何种方式氧化,吸光度值都先增加,然后逐步减少,这是由于吸光度值与溶液的颜色有关,而竹醋液的颜色主要由酚类物质提供^[6],在臭氧的强氧化性作用下,一些物质被氧化生成了酚类物质,导致酚类物质增加而溶液颜色加深,吸光度增大;随着氧化反应继续进行,酚类物质又被氧化变成其他物质,酚类物质减少溶液颜色变浅,吸光度逐渐减少。

先到达吸光度最大值的是采用微孔曝气,臭氧量为 23.76 g/h,说明在该条件下发生的氧化反应速度最快,最终的吸光度也最小,氧化效果最好;而最后到达吸光度最大值的是采用混合泵混合,臭氧量为 7.20 g/h。说明在该条件下发生的氧化反应速度最慢,最终的吸光度也最大,氧化效果最不好。微孔曝气氧化时,原液是装在直径小、深度大的塑料管中,微孔曝气棒置于管底部,臭氧扩散时再加上搅拌与原液充分接触的时间增长,氧化效果更好,所以微孔曝气氧化得到的产品吸光度值最低。

图 3-图 7 中曲线的说明如下:—○—混合泵混合,臭氧量为 7.20 g/h;—△—微孔曝气,臭氧量为 7.20 g/h;—□—混合泵混合,臭氧量为 23.76 g/h;—×—微孔曝气,臭氧量为 23.76 g/h。

2.2 气液混合方式和臭氧量对 pH 值的影响

从图 4 可知,在每种精制条件氧化过程中,pH 值一直减小,臭氧具有强的氧化性质,把一些物质氧化为

酸类物质,导致游离的氢离子浓度增加,使酸性增大,pH 值减小。在微孔曝气,臭氧量为 23.76 g/h 条件下,由于氧化效果最好,游离的氢离子浓度增加最多,酸性增大最多,pH 值最小;而在混合泵混合,臭氧量为 7.20 g/h 条件下,由于氧化效果最差,游离的氢离子浓度增加最少,酸性增大最少,pH 值最大。

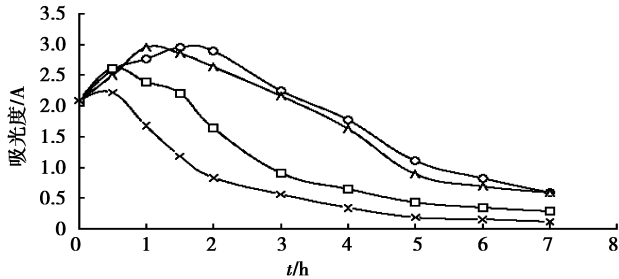


图 3 吸光度随精制时间的变化

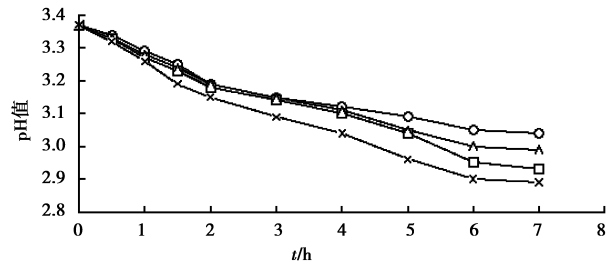


图 4 pH 值随精制时间的变化

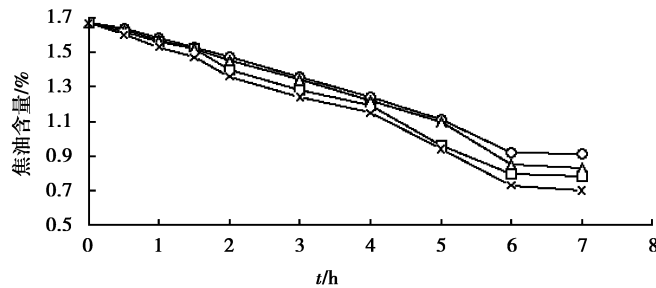


图 5 焦油含量随精制时间的变化

2.3 气液混合方式和臭氧量对焦油量的影响

从图 5 可知,在整个实验条件下,氧化过程中焦油含量始终是减小的,臭氧具有强的氧化性质,把一些焦油杂质氧化为其他物质,焦油杂质质量减少,随着氧化的进行,溶液的酸度增大,臭氧的氧化性增强,焦油更已被氧化,杂质更少。所以,在微孔曝气,臭氧量为 23.76 g/h 条件下,pH 值最小,导致最后的焦油含量最低。

2.4 气液混合方式和臭氧量对总酸度和醋酸的影响

从图 6 和图 7 可知,两个图的曲线变化趋势是一样的,各种条件下氧化后的产品与原液相比,总酸度和醋酸是增加的,竹醋液经氧化时间不同,总酸度和醋酸也相应不同。竹醋液氧化时间越长,总酸度和醋酸也随之变大,在氧化 6 h 后,总酸和醋酸含量基本趋于平稳不再增加。随着氧化的进行,把一些物质氧化为酸类物质,导致酸性物质和醋酸总量增加。氧化过程中随通入臭氧量和氧化方式不同,竹醋液原液与臭氧相互反应的程度不同,得到的产品的总酸度和醋酸也不同。微孔曝气氧化时,原液装在直径小、深度大的塑料管中,微孔曝气棒置于管底部,臭氧扩散加上搅拌与原液接触时间增长,在通入臭氧量为 23.76 g/h 时氧化效果最好,所以微孔曝气氧化得到的产品总酸度和醋酸最大。在氧化时间达到 6 h 后,竹醋液中能与臭氧反应得到的酸物质已经消耗殆尽,反应趋于稳定,所以当氧化 6 h 后总酸度和醋酸含量不再增加。

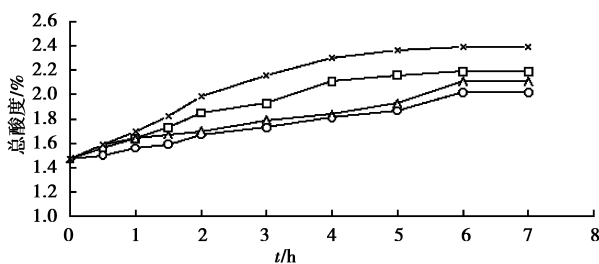


图 6 总酸度随精制时间的变化

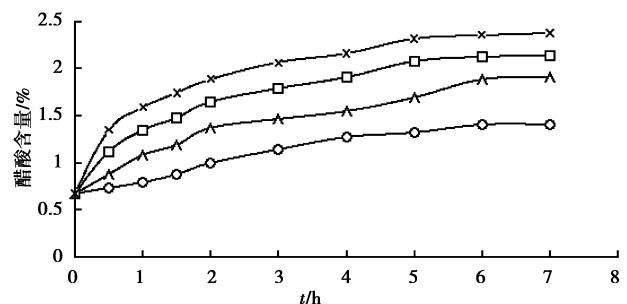


图 7 醋酸含量随精制时间的变化

3 结 论

综上所述,选择较强的氧化剂又不引入杂质,臭氧氧化工艺是一个较好精制方法,既可以得到较好的精制竹醋液又没有二次污染。混合方式相同的情况下,通入臭氧越大,精制后的竹醋液的吸光度、pH值、焦油量降低越多,总酸度和醋酸的含量提高越大;在通入臭氧相同的情况下,精制后的竹醋液的理化指标与混合方式有关。由于竹醋液原液成分复杂,竹醋液的开发利用越来越广,得到高质量而稳定的精制竹醋液还有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] 蒋新龙. 竹醋液的生产及其应用[J]. 竹子研究汇刊, 2004(3): 34-37
- [2] 胡福吕, 陈顺伟. 竹炭竹醋液连续化烧制技术[J]. 世界竹藤通讯, 2005, 3(2): 38-39
- [3] 胡永煌. 竹炭、竹醋液生产技术及应用开发研究进展[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(3): 1-3
- [4] 翁益明, 王伟龙, 张文标. 用竹炭精制竹醋液的研究[J]. 竹子研究汇刊, 2005(2): 3-12
- [5] 高慧, 周学辉. 竹醋液的精制方法探讨[J]. 经济林研究, 2004, 22(3): 39-41
- [6] 钱华, 王衍彬, 许炯, 等. 竹醋液中酚类化合物的 Folin-Ciocalteu 法测定[J]. 林产化学与工业, 2007(27): 105-108

Research on the Refinement of Crude Bamboo Vinegar by Ozone Oxidation Method

CHANG Qing¹, WANG Xiu-ying², LIU Bi-yan²

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Chongqing Beyond Ocean Carbon Manufacture Co., Ltd, Chongqing 400015, China)

Abstract: Because crude bamboo vinegar is a kind of very complex mixture and is difficult to be widely used, the complex crude bamboo vinegar must be refined in order to better take advantage of its functions. The crude bamboo vinegar is processed by ozone oxidation method in the way of the combination of air and liquid by mixture pump and Millipore diffuser. The influence of oxidation time, oxidation method and ozone aerating amount on physical and chemical property in the bamboo vinegar is discussed. The conclusion is that the refined bamboo vinegar decrease its optical absorbency, pH value and tar content but increases its total acidity and acetic acid content under the optimal condition of Millipore aeration, 7 h oxidation and 23.76 g/h aerating ozone amount.

Key words: ozone; oxidation; refinement; bamboo vinegar

责任编辑:代小红

校 对:李翠薇